

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



528273

(43) Date de la publication internationale  
1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/027119 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C25C 3/06

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002745

(22) Date de dépôt international :  
18 septembre 2003 (18.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/11670 20 septembre 2002 (20.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ALU-  
MINIUM PECHINEY [FR/FR]; 7, place du Chancelier  
Adenauer, F-75218 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : JOUAF-  
FRE, Denis [FR/FR]; 396, avenue Henry Falcoz, F-73300

Saint Jean de Maurienne (FR). BASQUIN, Jean-Luc  
[FR/FR]; L'Echaillon, F-73300 St. Jean de Maurienne  
(FR). VANVOREN, Claude [FR/FR]; L'Echaillon,  
F-73300 St. Jean de Maurienne (FR).

(74) Mandataire : MARSOLAIS, Richard; Pechiney, 217  
cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

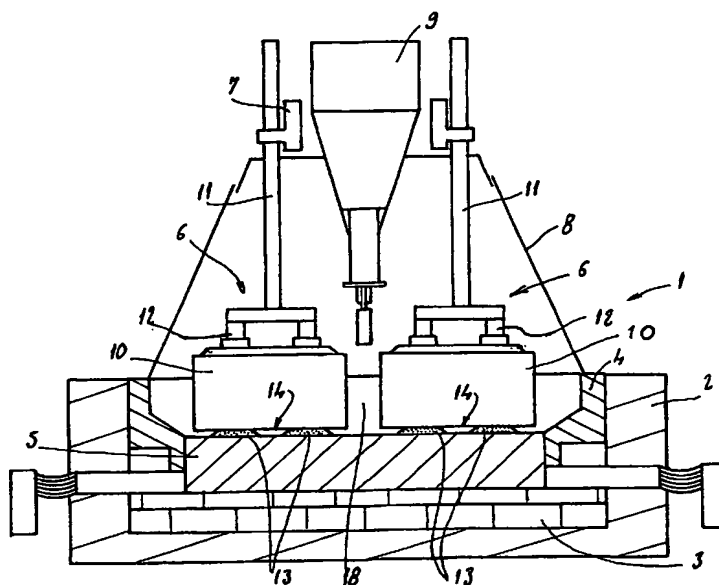
(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRE-HEATING A STACK FOR ALUMINIUM ELECTROLYSIS PRODUCTION

(54) Titre : PROCEDE DE PRECHAUFFAGE D'UNE CUVE POUR LA PRODUCTION D'ALUMINIUM PAR ELECTROLYSE



(57) Abstract: The invention relates to a method for pre-heating a stack (1) provided with anodes (10) and cathodes (5) for elec-  
trolysis aluminium production. Said method comprises a first stage which is carried out prior to power supply to the stack when a  
layer of granulated conductive material is placed and crushed between anodes and cathodes. Said invention is characterised in that  
the granulated conductive material is graphite-based and the crushed layer thereof extends in the form of fixed contacts (13) only on  
the part of the top surface (14) of each anode.

[Suite sur la page suivante]



européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(57) Abrégé :** La présente invention se rapporte à un procédé de préchauffage d'une cuve (1) pourvue d'anodes (10) et de cathodes (5) pour la production d'aluminium par électrolyse, ledit procédé comprenant une première étape, avant alimentation en courant de la cuve, durant laquelle une couche d'un matériau granulé conducteur est déposée puis écrasée entre les anodes et les cathodes, caractérisé en ce que le matériau granulé conducteur est à base de graphite et en ce que la couche du matériau granulé conducteur ne s'étend, après écrasement, que sur une partie de la surface inférieure (14) de chaque anode et prend la forme de plots (13).

## **Procédé de préchauffage d'une cuve pour la production d'aluminium par électrolyse**

La présente invention se rapporte à un procédé de préchauffage  
5 d'une cuve pourvue d'anodes et de cathodes pour la production  
d'aluminium par électrolyse.

L'aluminium est produit industriellement par électrolyse ignée,  
c'est-à-dire par électrolyse de l'alumine en solution dans un bain de  
cryolithe fondue. Ce bain est contenu dans une cuve comprenant un  
10 caisson d'acier, qui est revêtu intérieurement de matériaux réfractaires  
et/ou isolants, et un ensemble cathodique situé au fond de la cuve. Des  
anodes en matériau carboné sont partiellement immergées dans le bain  
d'électrolyse. Le courant d'électrolyse, qui circule dans le bain d'électrolyse  
et la nappe d'aluminium liquide par l'intermédiaire des anodes et des  
15 éléments cathodiques, opère les réactions de réduction de l'alumine et  
permet également de maintenir le bain d'électrolyse à une température de  
l'ordre de 950°C.

Les cuves sont disposées en série et sont soumises à un  
courant de même intensité.

20 Cependant, avant d'aboutir à la production d'aluminium  
proprement dite, il est nécessaire d'assurer la mise en température de la  
cuve qui est initialement froide. Ceci est une opération délicate durant  
laquelle il faut éviter les chocs thermiques. En effet, une cuve nécessite un  
investissement très important et possède une durée de vie typiquement  
25 comprise entre 3 et 7 ans. Il est donc nécessaire de prendre toutes les  
précautions de façon à ne pas réduire la période d'activité de la cuve. Pour  
cela, la montée en température au sein de la cuve doit être lente,  
typiquement de 20°C par heure.

Dans un procédé de préchauffage connu, une couche uniforme  
30 d'un matériau granulé conducteur est déposée entre les anodes et les  
cathodes, cette couche autorisant alors un procédé de préchauffage de la  
cuve par résistance.

Il a déjà été proposé d'utiliser un matériau carboné et plus  
particulièrement du coke comme matériau granulé conducteur. L'emploi de  
35 coke conduit à une résistance trop forte rendant obligatoire l'utilisation de  
shunts qui sont progressivement ôtés (tel que décrit dans "Cathodes in

Aluminium Electrolysis", de M. Sørli et H.A. Øye, Aluminium Verlag, 1994, pp. 77-83).

La présente invention a pour objet de résoudre les inconvénients précédemment évoqués, et concerne à cet effet un procédé de préchauffage d'une cuve pourvue d'anodes et de cathodes pour la production d'aluminium par électrolyse, ledit procédé comprenant une première étape, avant alimentation en courant de la cuve, durant laquelle une couche d'un matériau granulé conducteur est déposée puis écrasée entre les anodes et les cathodes, caractérisé en ce que le matériau granulé conducteur est à base de graphite et en ce que la couche du matériau granulé conducteur ne s'étend, après écrasement, que sur une partie de la surface inférieure de chaque anode.

Ainsi, l'emploi d'une telle couche de matériau granulé conducteur permet de préchauffer la cuve à la température souhaitée dans une période de temps raisonnable de l'ordre de 60 heures, sans pour autant utiliser de shunts présentant des inconvénients en terme de sécurité et de productivité. L'utilisation de graphite sur une partie seulement de la surface de contact de chaque anode permet d'augmenter la résistance, et ainsi d'accélérer la montée en température et de réduire la durée de l'opération.

De plus, il est possible d'obtenir une température plus homogène des cathodes au sein de la cuve. D'une part, cet effet provient de l'amélioration de la reproductibilité de la résistance totale offerte par la couche de matériau granulé conducteur. En effet, cette résistance dépend de la pression exercée sur la couche et de l'épaisseur de cette couche. Un couple surface/épaisseur bien choisi permettra alors d'obtenir une résistance totale peu sensible aux variations de ces paramètres et engendrera moins de points chauds sur les cathodes. D'autre part, la disposition du matériau granulé permet d'adapter la résistance pour obtenir un profil de chauffage le plus uniforme possible. En effet, le degré de liberté dégagé en ne couvrant pas toute la surface de contact de chaque anode permet d'accentuer le chauffage des parties qui sont les plus soumises aux pertes thermiques.

Un autre avantage de ce procédé réside dans le fait que la quantité de poussière de carbone à enlever du bain d'électrolyse après le démarrage de la cuve est nettement moins importante.

Préférentiellement, la couche du matériau granulé conducteur recouvre, après écrasement, entre 5 et 40 %, typiquement de 5 à 20 %, de la surface inférieure de chaque anode.

Ladite couche de matériau carboné prend de préférence encore  
5 la forme de plots. En d'autres termes, au niveau de chaque anode, le dépôt de la couche de matériau granulé conducteur est, de préférence, réalisé sous la forme de plots. Le nombre de ces derniers est avantageusement compris entre 3 et 20, inclusivement, et est typiquement entre 4 et 8, inclusivement.

10 Ces plots peuvent être alignés, mais peuvent être également disposés en quinconce, ou même de façon dissymétrique. De plus, ces plots peuvent être de tailles différentes et posséder toute forme générale en section, notamment circulaire ou ovale. En particulier, deux ou plusieurs  
15 plots peuvent avoir une section de taille différente (correspondant à un diamètre différent dans le cas des plots de section circulaire). Une concentration plus importante de plots peut être prévue à proximité de certaines parties de la cuve, par exemple les parois de la cuve, de façon à obtenir une montée en température satisfaisante dans l'ensemble de la cuve.

20 Préférentiellement, chaque plot possède une épaisseur initiale, avant écrasement, comprise entre 0,5 et 4 cm. Après écrasement, l'épaisseur est typiquement comprise entre 0,5 et 3 cm. De façon particulièrement avantageuse, chaque plot possède une épaisseur respectivement, avant écrasement, de l'ordre de 3 cm, et après  
25 écrasement, de l'ordre de 2 cm.

Préférentiellement encore, les plots sont réalisés à l'aide d'un gabarit placé sur les cathodes et comprenant une plaque munie de plusieurs orifices dans chacun desquels est introduit du matériau granulé conducteur.

Avantageusement, 90 à 95 % des grains de graphite du  
30 matériau granulé conducteur possèdent une taille comprise entre 1 et 8 mm. Ce matériau granulé conducteur, à base de graphite, peut également comprendre au moins un autre matériau apte à faire varier sa résistivité, tel qu'un matériau carboné sous-calciné ou de l'alumine.

L'invention concerne, également, un procédé de préchauffage  
35 d'une cuve par la production d'aluminium, comprenant les étapes suivantes :

- formation d'une couche du matériau granulé conducteur sur une partie de la surface d'une cathode,

- mise en appui de chaque anode sur la couche de matériau granulé,

5 - établissement d'une liaison électrique entre la tige de chaque anode et le cadre anodique,

- mise en circuit de la cuve de manière à faire circuler un courant électrique entre les cathodes et les anodes.

10 La mise en appui de chaque anode sur la couche de matériau granulé entraîne la mise en compression de cette couche, qui est généralement écrasée sous l'action du poids de l'ensemble anodique.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description détaillée d'un mode de réalisation préféré de l'invention qui est exposé ci-dessous et des figures annexées.

15 La figure 1 est une vue en coupe d'une cuve après dépôt du matériau granulé conducteur et écrasement de ce dernier entre les anodes et les cathodes.

La figure 2 est une vue de dessus d'un gabarit permettant le dépôt des plots au sein de la cuve.

20 La figure 3 est une vue en coupe transversale du gabarit représenté à la figure 2.

La figure 4 est une vue d'un plot de matériau granulé conducteur après enlèvement du gabarit.

25 Tel qu'illustré à la figure 1, une cuve 1 pour la production d'aluminium par électrolyse comprend typiquement un caisson 2 métallique garni intérieurement de matériaux réfractaires 3, 4, des cathodes 5 en matériau carboné, des ensembles anodiques 6, un cadre anodique 7, des moyens 8, tels que des capots, pour récupérer les effluents émis par la cuve 1 en fonctionnement, et des moyens 9 pour alimenter la cuve en alumine et/ou en  $\text{AlF}_3$ . Les ensembles anodiques 6 comprennent chacun au moins une anode (ou bloc anodique) 10 et une tige 11, cette dernière présentant typiquement un multipode 12 pour fixer l'anode 10.

35 En vue du préchauffage de la cuve 1, et avant la mise en circuit de la cuve qui fait circuler un courant électrique entre les cathodes 5 et les anodes 10, il est procédé à une première étape durant laquelle des plots 13 d'un matériau granulé conducteur 25 essentiellement à base de graphite

ont été disposés, puis écrasés entre les cathodes 5 et les anodes 10. Plus précisément, les différents plots 13 sont placés de façon discontinue entre les cathodes 5 et la surface inférieure (ou "surface de contact") 14 de chacune des anodes 10. Chaque surface de contact 14 est alors  
5 partiellement en contact avec le matériau granulé conducteur 25. Ce dernier est, avantageusement, réalisé à l'aide de grains dont 90 à 95 % présentent une granulométrie comprise entre 1 et 8 mm. Ces plots 13 sont avantageusement disposés de façon à chauffer plus la périphérie que le centre de chaque cathode 5 qui est généralement plus chaud. En  
10 fonctionnement, les parties proches des parois de la cuve 1 peuvent ainsi bénéficier d'une montée en température plus efficace.

Il a été réalisé des essais sur plusieurs cuves Pechiney AP-30 dans lesquelles quatre plots similaires à ceux décrits précédemment ont été disposés pour chaque anode, les cuves étant par ailleurs équipées de blocs  
15 cathodiques graphitiques. Les essais ont été réalisés à une intensité de 305 kA, la mise en circuit se faisant sans shunt en retirant les éléments qui court-circuitent la cuve.

Comme montré aux figures 2 et 3, un gabarit 15 a été utilisé pour positionner les plots 13 dans la cuve 1 avant mise en place des  
20 ensembles anodiques 6. Plus précisément, un tel gabarit 15 est réalisé sous la forme d'une plaque 16 comportant plusieurs orifices 17 alignés, qui sont au nombre de quatre en l'espèce. La plaque 16 possède une longueur d'environ 1,50 m, une largeur de 65 cm, et une épaisseur de 3 cm. Les orifices 17 sont sensiblement circulaires et présentent un diamètre de  
25 l'ordre de 20 cm.

Cette plaque 16 est tout d'abord placée dans la cuve 1 au contact d'une cathode 5. Les orifices 17 sont ensuite remplis à l'aide du matériau granulé conducteur 25, et la plaque 16 est finalement ôtée. Comme indiqué à la figure 4, à l'enlèvement de la plaque 16, chaque plot  
30 13 de matériau granulé conducteur 25 s'évase légèrement et se transforme en un tronc conique présentant un diamètre de 20 à 24 cm à la base, et un diamètre de 14 à 16 cm au sommet. Les troncs coniques s'écrasent ensuite sous le poids de chaque ensemble anodique.

Le dessus des anodes et le couloir central 18 ont été calorifugés  
35 avec de la laine de roche, et des plaques de laine de roche ont été appliquées contre les parois extérieures des anodes. Le pourtour des cuves

a été rempli de bain broyé et de carbonate de sodium, et les capots prévus pour améliorer l'isolation thermique ainsi que la captation des gaz émis par la pâte de brasque ont été mis en place dans les heures qui ont suivi la mise en circuit.

5            Onze thermocouples ont été insérés à la surface des blocs anodiques comme suit : trois ont été insérés dans le couloir central, deux dans chacun des deux couloirs latéraux, un à chacune des deux têtes, et deux dans des angles opposés.

10           Après 60 heures de préchauffage, la température relevée par chacun des thermocouples situés au niveau du couloir central était dans une fourchette de 850 et 1000 °C. Tous les autres thermocouples étaient au-dessus des minimum visés, à savoir, plus de 700°C dans les têtes, plus de 600°C dans les couloirs latéraux, et plus de 500°C dans les angles. De plus, aucun point chaud n'était apparent sur les cathodes. Enfin, à tout  
15           moment, la montée en température dans le couloir central a été effectuée à moins de 30°C par heure.

             Il est à noter que la connexion des tiges d'anodes au cadre anodique peut être avantageusement réalisée en utilisant des souples de préchauffage.

20           Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des exemples particuliers de réalisation, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

25

#### Références numériques :

- |    |      |                                 |
|----|------|---------------------------------|
|    | 1    | Cuve d'électrolyse              |
|    | 2    | Caisson                         |
| 30 | 3, 4 | Matériau réfractaire            |
|    | 5    | Cathode                         |
|    | 6    | Ensemble anodique               |
|    | 7    | Cadre anodique                  |
|    | 8    | Capots                          |
| 35 | 9    | Moyen d'alimentation de la cuve |
|    | 10   | Anode                           |



7

|    |    |                                |
|----|----|--------------------------------|
|    | 11 | Tige                           |
|    | 12 | Multipode                      |
|    | 13 | Plot                           |
|    | 14 | Surface inférieure d'une anode |
| 5  | 15 | Gabarit                        |
|    | 16 | Plaque                         |
|    | 17 | Orifice                        |
|    | 18 | Couloir central                |
|    | 25 | Matériau granulé conducteur    |
| 10 |    |                                |

## REVENDICATIONS

1.- Procédé de préchauffage d'une cuve (1) pourvue d'anodes  
5 (10) et de cathodes (5) pour la production d'aluminium par électrolyse, ledit  
procédé comprenant une première étape, avant alimentation en courant de  
la cuve, durant laquelle une couche d'un matériau granulé conducteur (25)  
est déposée puis écrasée entre les anodes et les cathodes, caractérisé en  
ce que le matériau granulé conducteur est à base de graphite, et en ce que  
10 la couche du matériau granulé conducteur (25) ne s'étend, après  
écrasement, que sur une partie de la surface inférieure (14) de chaque  
anode (10) et prend la forme de plots (13).

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la  
couche du matériau granulé conducteur (25) recouvre, après écrasement,  
15 entre 5 et 40 % de la surface inférieure (14) de chaque anode (10).

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la  
couche du matériau granulé conducteur (25) recouvre, après écrasement,  
entre 5 et 20 % de la surface inférieure (14) de chaque anode (10).

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
20 caractérisé en ce que le nombre de plots (13) associés à chaque anode (10)  
est compris entre 3 et 20.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
caractérisé en ce que les plots (13) possèdent, en section, une forme  
générale circulaire ou ovale.

25 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que chaque plot (13) possède une épaisseur initiale  
comprise entre 0,5 et 4 cm.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,  
caractérisé en ce que les plots (13) sont réalisés à l'aide d'un gabarit (15)  
30 placé sur les cathodes (5) et comprenant une plaque (16) munie de  
plusieurs orifices (17) dans chacun desquels est introduit du matériau  
granulé conducteur (25).

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,  
caractérisé en ce que 90 à 95% des grains de graphite du matériau granulé  
35 conducteur (25) possèdent une taille comprise entre 1 et 8 mm.

9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le matériau granulé conducteur (25) comprend en outre au moins un autre matériau apte à faire varier sa résistivité.

5 10.- Procédé de préchauffage d'une cuve, selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- la formation d'une couche du matériau granulé conducteur sur une partie de la surface d'une cathode,
- la mise en appui de chaque anode sur la couche de matériau  
10 granulé,
- l'établissement d'une liaison électrique entre la tige de chaque anode et le cadre anodique,
- la mise en circuit de la cuve de manière à faire circuler un courant électrique entre les cathodes et les anodes.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que deux ou plusieurs plots (13) ont une section de taille différente.

